

Fe₂O₃-Cr₂O₃-NiO系人工不働態皮膜の合成と電気化学的性質に関する研究

| | |
|-----|---|
| 著者 | 田中 重彰 |
| 号 | 1709 |
| 発行年 | 1994 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/6982 |

| | |
|-------------|--|
| 氏 名 | 田 中 重 彰 |
| 授 与 学 位 | 博 士 (工 学) |
| 学位授与年月日 | 平成 7 年 3 月 24 日 |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第 4 条第 1 項 |
| 研究科, 専攻の名称 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻 |
| 学 位 論 文 題 目 | $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 系人工不働態皮膜の合成と電気化学的 性質に関する研究 |
| 指 導 教 官 | 東北大学教授 杉本 克久 |
| 論 文 審 査 委 員 | 東北大学教授 杉本 克久 東北大学教授 橋本 功二 東北大学教授 八田 有尹 |

論 文 内 容 要 旨

ステンレス鋼が高い耐食性を示すのは、合金表面に不働態皮膜と呼ばれる酸化皮膜が生成するからである。そのため、不働態皮膜に関して多くの研究が行われてきた。その結果、不働態皮膜の結晶構造や化学組成などについては多くの事実が明らかになっている。しかし、不働態皮膜は厚さ数 nm の極薄膜であるため、下地合金の影響を受けない皮膜自体の耐食性についてはいまだ明らかになってはいない。また、ステンレス鋼は高酸化性の環境では過不働態溶解してしまうという欠点を有しているが、このような環境でも高い耐食性を有する物質をステンレス鋼に加えて過不働態溶解を抑制することができれば、これまで高価な耐食合金を用いざるを得なかった分野にも比較的安価なステンレス鋼を使用できるようになることが期待される。このようなアイデアを実現するためにも、不働態皮膜の耐食性の評価は重要な問題である。本研究では不働態皮膜自体の耐食性を評価するために、不働態皮膜の化学組成を模擬した皮膜を人工的に作製し、その耐食性を調べることにより、間接的に不働態皮膜の耐食性を調べる方法を考えた。このような皮膜を人工不働態皮膜という。本研究は人工不働態皮膜を用いて、ステンレス鋼の不働態皮膜に関する以下の問題を明らかにすることを目的として行われた。

- ① 不働態皮膜自体の耐食性を定量的に解明すること。
- ② 不働態皮膜への Ta_2O_5 の添加による耐過不働態溶解性改善効果を明らかにすること。

第1章 緒 言

第1章では、これまで行われてきたステンレス鋼の不動態皮膜に関する研究についてまとめ、本研究の意義と目的について述べた。

第2章 実験方法

第2章では、酸化物皮膜の作製方法、耐食性の評価法、エリブソメトリーの測定法など、実験方法および条件について述べた。人工不動態皮膜の作製はMOCVD法で行った。 Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO 単独酸化物皮膜および Fe_2O_3 - Cr_2O_3 , Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - NiO 複合皮膜の作製はAP-MOCVD法で、 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - NiO - Ta_2O_5 複合皮膜の作製はLP-MOCVD法で行った。原料にはFe, Cr, Niのアセチルアセトナート化合物およびペンタメトキシタンタルを用いた。皮膜の耐食性は $5\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{HCl}$ 中で浸漬試験および $1\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中で定電位分極試験を行ったときの膜厚変化をエリブソメトリーで測定することにより評価した。

第3章 Fe_2O_3 , Cr_2O_3 および NiO 酸化物皮膜の耐食性

第3章では人工不動態皮膜の構成成分元素の単独酸化物皮膜の耐食性の評価を行った。 $5\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{HCl}$ 中で浸漬試験を行ったときの単独酸化物皮膜の Δ , Ψ 値は単一の光学定数の理論曲線に沿って変化していた。このときの単独酸化物皮膜の溶解速度は Fe_2O_3 皮膜がもっとも大きく、ついで NiO 皮膜、そして Cr_2O_3 皮膜はこの環境中ではほとんど溶解しなかった。

定電位分極試験を行ったところ、それぞれ酸化物皮膜の膜厚減少速度の電位依存性は、異なった挙動を示すことが分かった。 Fe_2O_3 皮膜の膜厚減少速度と分極電位との関係を図1に示す。 Fe_2O_3 皮膜はアノード側およびカソード側の電位で溶解し、その溶解速度は分極電位の増大にともなって対数的に増大する。カソード

側での皮膜の溶解は Fe_2O_3 の還元によるものであり、アノード側での溶解は電場加速型の溶解機構によるものであると考えられる。また、 Cr_2O_3 皮膜は 1.0V (vs. Ag/AgCl , 以後の電位は全てこの電極基準で示す) より卑な電位に分極してもほとんど溶解しないが、これより貴な電位になると膜厚減少速度が急激に増大する。これはCrイオンが3価から6価に酸化するためである。 NiO 皮膜もカソード側の電位ではほとんど溶解しないが、 1.1V よりも貴な電位では溶解した。

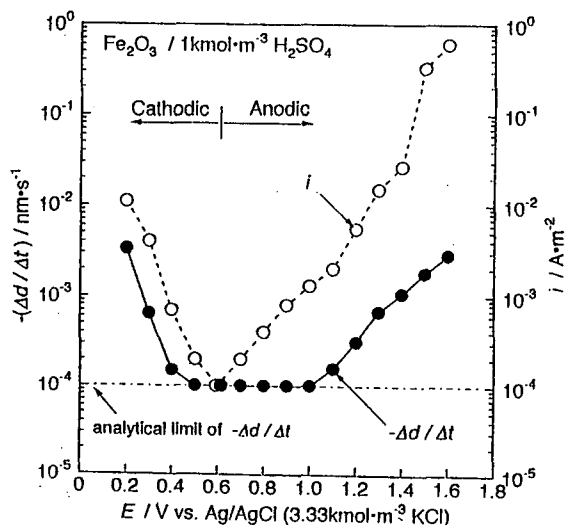


図1 Fe_2O_3 皮膜の膜厚減少速度と分極電位の関係

第4章 Fe₂O₃-Cr₂O₃ 複合酸化物皮膜の耐食性

第4章ではFe-Cr合金の不動態皮膜を模擬したFe₂O₃-Cr₂O₃複合皮膜を作製し、その耐食性を調べた。5 kmol・m⁻³ HCl 中で浸漬試験を行ったときのFe₂O₃-Cr₂O₃複合皮膜のΔ、Ψ値の変化を単一の光学定数の理論曲線でフィッティングすることはできなかった。これは、複合皮膜では溶解にともない皮膜の光学定数が変化するためである。そこで、複数の光学定数の理論曲線でΔ、Ψ値のフッティングを行った。その結果、複合皮膜の光学定数は皮膜の溶解にともない低下することが分かった。この理由としては、皮膜中のFe₂O₃の選択溶解や、溶解にともなう皮膜表面の粗さの増大などが考えられる。このときの皮膜の溶解速度は皮膜中のCr分率の増大とともに対数的に低下する。

定電位分極下でのFe₂O₃-Cr₂O₃複合皮膜の光学定数および膜厚は分極開始直後急激に変化し、その後安定する。これは複合皮膜の選択溶解によるものであると考えられる。定電位分極下での複合皮膜の溶解速度は分極開始直後の膜厚減少速度で評価した。図2にFe₂O₃-Cr₂O₃複合皮膜の膜厚減少速度と分極電位との関係を示す。その結果、Fe₂O₃-Cr₂O₃複合皮膜の溶解挙動は分極電位により以下の4つの領域に分類できることが分かった。

- I (<0.4V) : Fe₂O₃ が還元溶解する領域
- II (0.4V~0.8V) : Fe₂O₃ もCr₂O₃ もほとんど溶解しない不動態域
- III (0.8V~1.1V) : Fe₂O₃ が電場加速型の溶解をする領域
- IV (>1.1V) : Cr₂O₃ が過不動態溶解する領域

また、一定の電位で分極したときのFe₂O₃-Cr₂O₃複合皮膜の膜厚減少速度と皮膜組成の関係を調べた。その結果、カソード側の0.2Vで分極したときの膜厚減少速度は皮膜中のCr分率の増加とともに対数的に減少するが、アノード側の1.2Vでは逆に増大し、皮膜の耐食性が低下することが分かった。

第5章 Fe₂O₃-Cr₂O₃-NiO 複合酸化物皮膜の耐食性

Fe-Cr合金にNiを加えたときの不動態皮膜の耐食性の変化を調べるためにFe₂O₃-Cr₂O₃-NiO複合酸化物皮膜を作製し、その耐食性を調べた。5 kmol・m⁻³ HCl 中で浸漬試験を行ったときの

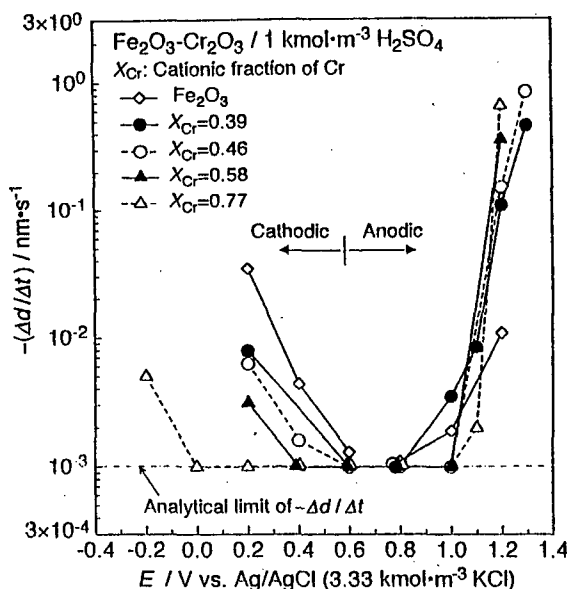


図2 Fe₂O₃-Cr₂O₃ 複合皮膜の膜厚減少速度と分極電位の変化

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 複合皮膜の溶解速度には $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 複合皮膜と比較して大きな変化はみられなかった。定電位分極下での $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 複合皮膜の膜厚減少速度と分極電位との関係を調べたところ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 複合皮膜とほぼ同じ溶解挙動を示した。また、分極電位を一定にしたときの膜厚減少速度と皮膜組成との関係を調べた結果を $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 複合皮膜のものと比較した。カソード側の 0.2V で定電位分極したときの膜厚減少速度と皮膜中の Cr 分率との関係を図 3 に示す。この図より、 0.2V では皮膜中の Cr 分率の増加とともに膜厚減少速度は対数的に減少することが分かる。そしてこのときの $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 複合皮膜の耐食性は $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 複合皮膜よりも向上していた。これに対し、アノード側の 1.2V で定電位分極したときの膜厚減少速度は皮膜中の Cr 率とともに対数的に増大した。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 複合皮膜の耐食性は $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 複合皮膜と比較してやや低下していた。

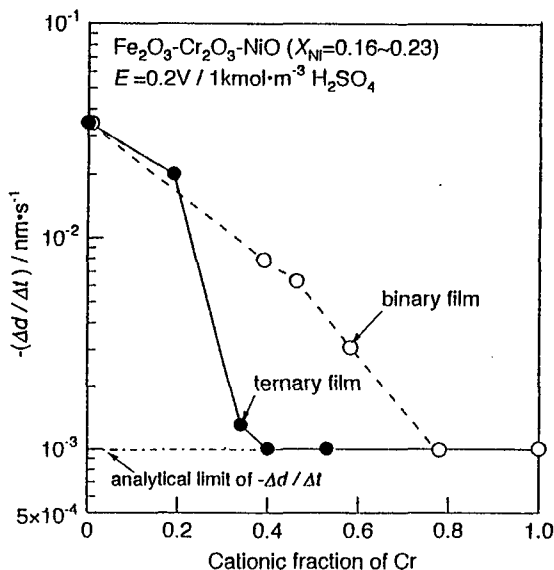


図 3 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 複合皮膜を 0.2V で定電位分極したときの膜厚減少速度と皮膜中の Cr 分率の関係

第 6 章 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO-Ta}_2\text{O}_5$ 複合皮膜の耐食性

これまでの研究結果より、人工不働態皮膜はアノード側の電位では過不働態溶解することが分かった。そこで、第 6 章では、過不働態溶解を抑制するために人工不働態皮膜に Ta_2O_5 を加えたときの、皮膜の耐食性への影響について調べた。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO-Ta}_2\text{O}_5$ 複合皮膜のアノード分極曲線を測定したところ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 複合皮膜で見られた、IV より貴な電位における過不働態溶解による電流密度の増加が抑制されていた。また、その抑制効果は皮膜中の Ta 分率が增加するに従い大きくなることが分かった。次に人工不働態皮膜の過不働態溶解が起

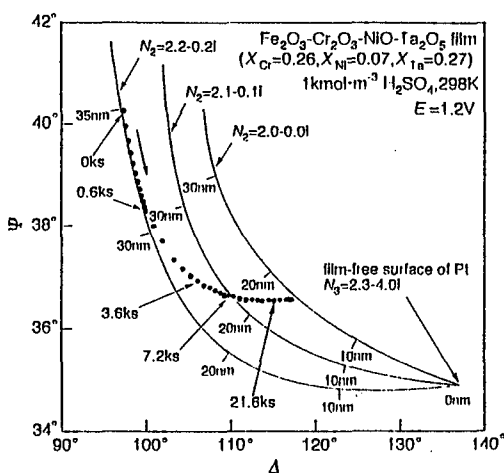


図 4 $1\text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中で $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO-Ta}_2\text{O}_5$ ($X_{\text{Cr}}=0.26$, $X_{\text{Ni}}=0.07$, $X_{\text{Ta}}=0.27$) 複合皮膜を 1.2V で定電位分極したときの Δ, Ψ 値の変化

こる1.2Vで定電位分極したときの $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO-Ta}_2\text{O}_5$ 複合皮膜の Δ , Ψ 値の変化を図 4 に示す。 Δ , Ψ 値は分極開始直後は単一の理論曲線に沿って変化しているが、しばらくすると光学定数が低下する方へ向かって変化し、最終的にはほとんど変化しなくなった。これは皮膜の溶解が抑制されたことを示している。また、このときの分極開始直後における膜厚減少速度を Cr 分率が同程度の $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 複合皮膜を1.2Vで定電位分極したときの膜厚減少速度と比較したところ、その値は前者の方が約1/10程度であった。これらの結果より、人工不働態皮膜に Ta_2O_5 を加えることにより、過不働態溶解を大きく抑制できることが分かった。

第 7 章 総 括

第 7 章では本論文の結論として第 6 章までの研究結果をまとめた。

審 査 結 果 の 要 旨

ステンレス鋼の耐食性は、鋼表面に生成する不動態皮膜によって与えられている。そのため、不動態皮膜の厚さや組成については、多くの研究がさなれてきた。しかし、不動態自体の耐食性についてまだ不明なところが多い。そこで、本研究では、ステンレス鋼の不動態皮膜を模擬した人工不動態皮膜を用いて、不動態皮膜の耐食性に及ぼす皮膜成分の影響を定量的に検討した。また、ステンレス鋼の不動態皮膜は強酸化性環境中では過不動態溶解を起こすが、このような環境中での皮膜の耐食性の改善を図るために、 Ta_2O_5 を人工不動態皮膜に添加したときに過不動態溶解がどの程度抑制されるかについても検討した。本論文はこの2点を目的として行われた一連の研究をまとめたものであり、全編集7章から成る。

第1章は緒言であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、人工不動態皮膜の作製方法、皮膜性状の分析方法および腐食環境中でのエリプソメトリーによる膜厚減少速度の測定方法など、実験方法について述べている。

第3章では、 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - NiO 系人工不動態皮膜の構成成分である Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 および NiO について単独酸化物皮膜を作製し、それらの耐食性を評価した。 $5\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{HCl}$ 中での浸漬試験によると、膜厚減少速度は Fe_2O_3 が最も大きく、ついで NiO 、そして Cr_2O_3 となり、この環境中では Cr_2O_3 はほとんど溶解しないことが分かった。また、 $1\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中での定電位分極試験によると、 Fe_2O_3 は 0.5V (Ag/AgCl 電極基準、以下同じ)より卑な電位では還元溶解し、 1.0V より貴な電位では電場加速型溶解をすると、 Cr_2O_3 カソード側ではほとんど溶解しないが 1.0V より貴な電位では6価イオンに酸化して電荷移行型溶解をすること、 NiO はカソード側ではほとんど溶解しないが 1.2V より貴な電位では溶解することが分かった。

第4章では、 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 二元系皮膜を作製し、その耐食性を評価した。その結果 $5\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{HCl}$ 中での浸漬試験によると、この二元系皮膜の溶解速度は皮膜のCr分率の増加と共に対数的に低下することが分かった。また、 $1\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中での定電位分極試験によると、 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 系皮膜の溶解挙動は分極電位によって以下の4つの領域に分けられることが分かった。すなわち、領域Ⅰ($<0.4\text{V}$): Fe_2O_3 が還元溶解する領域、領域Ⅱ($0.4\text{V}\sim0.8\text{V}$): Fe_2O_3 も Cr_2O_3 もほとんど溶解しない本質的な不動態域、領域Ⅲ($0.8\text{V}\sim1.1\text{V}$): Fe_2O_3 が電場加速型の溶解をする領域、領域Ⅳ($>1.1\text{V}$): Cr_2O_3 が過不動態溶解する領域。これらの各領域は、Fe-Cr合金のアノード分極曲線の変化とよく対応している。

第5章では、 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - NiO 三元系皮膜を作製し、その耐食性を評価した。その結果、 $5\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{HCl}$ 中での浸漬試験によると、三元系皮膜の溶解速度は二元系皮膜の溶解速度と大差がないことが分かった。また、 $1\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中での定電位分極試験によると、三元系皮膜では領域Ⅰでの耐食性は向上するのに対し、領域Ⅳでの耐食性は低下することが分かった。しかし、皮膜のCr分率の増加と共に二元系皮膜と三元系皮膜の耐食性の差は小さくなる。

第6章では、人工不動態皮膜の過不動態溶解を抑制することを目的として、 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - NiO - Ta_2O_5 四元系皮膜を作製しその耐食性を評価した。その結果、人工不動態皮膜に Ta_2O_5 を加える

ことにより、領域IVでの過不動態溶解を抑制できることが分かった。例えば、同程度の Cr 分率の三元系皮膜と四元系皮膜の1.2Vでの膜厚減少を比較すると、Ta 分率0.27の四元系皮膜の膜厚減少速度は三元系皮膜のその約1/10になる。

第7章では、以上の内容を総括している。

以上要するに本論文は、ステンレス鋼の不動態皮膜を模擬した $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 系人工不動態皮膜を作製し、皮膜組成と耐食性との関係を定量的に明らかにしたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。